

НОВЫЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ ИОНОВ Er^{3+} В КРИСТАЛЛАХ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Х.С. Багдасаров, П.Г. Баранов, В.И. Жеков, Т.М. Мурина, А.М. Прохоров,
Е.А. Федоров, В.А. Храмцов

Методом ЭПР обнаружены новые парамагнитные центры, существенно отличающиеся по своим параметрам от известных центров Er^{3+} в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

В настоящее время механизм концентрационного тушения энергии возбуждения редкоземельных ионов Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} соответственно с уровней 5I_7 , $^4I_{13/2}$, 3H_4 в кристаллах со структурой граната еще не ясен. Понимание этого вопроса важно для создания лазеров среднего ИК диапазона. Как показали исследования кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Er}^{3+}$ методами лазерной масс-спектроскопии, фурье-спектроскопии, адиабатической лазерной калориметрии и τ -метрии [1–3], концентрационное тушение люминесценции с уровня $^4I_{13/2}$ не может быть объяснено тривиальным присутствием неконтролируемой примеси в кристаллах и, по-видимому, связано с наличием дефектов структуры вблизи активаторного центра. Наиболее прямым и однозначным методом исследования дефектов в кристаллах является метод ЭПР. Детальное экспериментальное и теоретическое изучение ионов Er^{3+} в гранатах методом ЭПР проводилось в 60–70 годах [4, 5].

В настоящей работе методом ЭПР обнаружены новые парамагнитные центры Er^{3+} , существенно отличающиеся по своим параметрам от известных центров Er^{3+} [4,5], но имеющие приблизительно такую же концентрацию. Исследовались кристаллы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Er}^{3+}$ (концентрация 0,05–15 ат.%), выращенные методом горизонтально направленной кристаллизации. Исследования проводились на ЭПР-спектрометре в диапазоне 3 см при температурах 4,2–300 К. Вращение кристаллов осуществлялось вокруг осей $\langle 100 \rangle$, и магнитное поле было направлено перпендикулярно этим осям.

На рис. 1 представлены спектры ЭПР (первая производная) кристалла $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Er}^{3+}$ (0,05 ат.%), зарегистрированные для разных ориентаций кристалла относительно магнитного поля \mathbf{B} при температуре 56 К. Вращение кристалла производилось вокруг оси $\langle 100 \rangle$.

В ряде случаев для выделения сигналов центров Er^{3+} регистрировалась вторая производная. Были видны сигналы ЭПР двух типов центров Er^{3+} , которые мы обозначили Er_I^{3+} и Er_{II}^{3+} .

Ионы эрбия Er_I^{3+} , которые замещают ионы Y^{3+} , занимают с-позиции и исследовались ранее в работах [4,5]. Температура наблюдения спектров ЭПР центров Er_I^{3+} подбиралась таким образом, чтобы линии ЭПР центров Er_I^{3+} уже были уширены из-за спин-решеточной релаксации, а центров Er_{II}^{3+} еще не были. Линии ЭПР центров Er_{II}^{3+} начинают уширяться при $T > 70$ К.

В ориентации $\vec{B} \parallel [100]$ наблюдаются две линии центров Er_{II}^{3+} , которые при изменении ориентации расщепляются, и при $\vec{B} \parallel \langle 110 \rangle$ видны три линии ЭПР. Исследование поляризационных зависимостей при вращении вокруг осей $[100]$ и $[110]$ (рис. 1) позволяет установить симметрию центра Er_{II}^{3+} : ось Z с g -фактором $g_z = 14,6$ направлена вдоль одной из осей $\langle 110 \rangle$ кристалла, перпендикулярные ей оси с близкими g -факторами $g_x = 2,036$, $g_y = 1,995$ направлены соответственно вдоль $[100]$ и $[110]$.

На рис. 1 расстояния между сверхтонкими компонентами для нечетных изотопов Er^{3+} существенно изменяются при изменении ориентации, причем для перпендикулярных ориентаций положение компонент сверхтонкой структуры из-за эффектов высших порядков и квадрупольных эффектов имеет сложный характер. Предварительно мы приводим только константу сверхтонкого взаимодействия для параллельной ориентации $A_z = 70 \cdot 10^{-4}$ Тл и $A(45^\circ) = 103 \cdot 10^{-4}$ Тл при $\vec{B} \parallel [110]$.

Наряду со спектрами Er^{3+} наблюдались сигналы ЭПР неконтролируемых примесей Mo^{3+} [7], Yb^{3+} [8] и Nd^{3+} [9]. Спектры ЭПР ионов Nd^{3+} наблюдаются при температуре 20 К, поэтому на рис. 1 они указаны пунктиром. Спектры ЭПР всех перечисленных ионов, в том числе центров Er_I^{3+} и Er_{II}^{3+} , наблюдались в номинально чистых кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

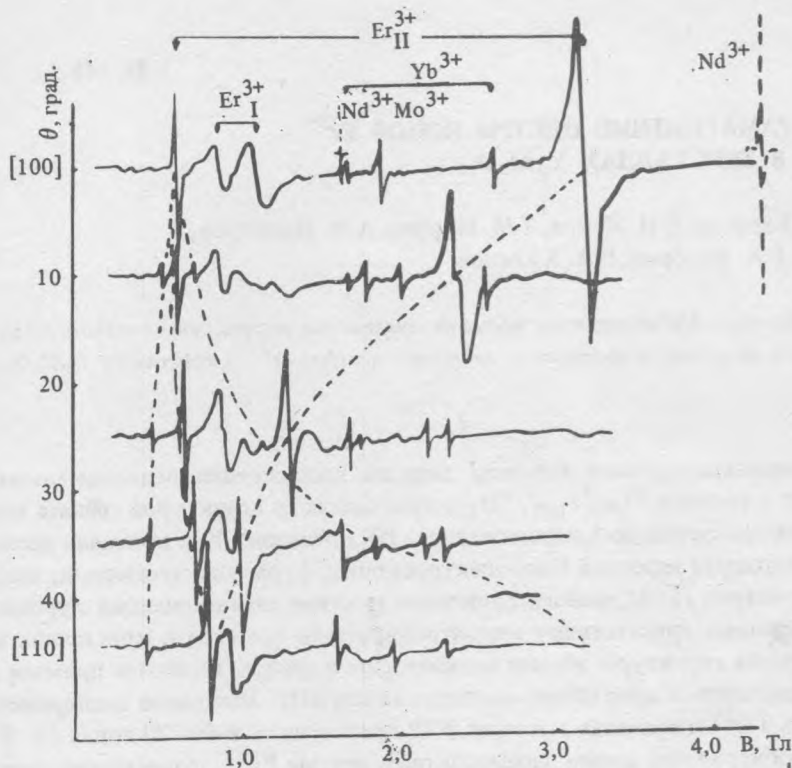


Рис. 1. Ориентационные зависимости спектров ЭПР центров $\text{Er}^{3+}_{\text{II}}$ в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} \pm 0,05 \text{ ат.}\% \text{ Er}^{3+}$ (\vec{B} перпендикулярно оси [100]; 9,1 ГГц; $T = 56 \text{ К}$). Пунктиром проведены расчетные зависимости спектров ЭПР для ионов Er^{3+} в с-позиции.

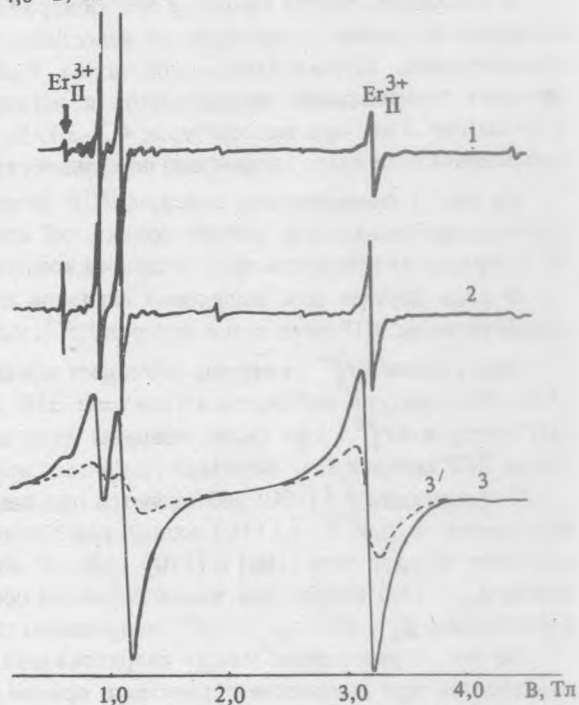


Рис. 2. Спектры ЭПР кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с концентрацией Er^{3+} 0,05% (1), 0,3% (2) и 3% (3,3') при температуре 30 К (3' – при 67 К), ориентация $\vec{B} \parallel [100]$, 9,1 ГГц. Кроме спектров центров $\text{Er}^{3+}_{\text{I}}$ и $\text{Er}^{3+}_{\text{II}}$ видны также сигналы Mo^{3+} , Nd^{3+} (уширенные) и Yb^{3+} .

На рис. 2 приведены спектры ЭПР кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с различными концентрациями Er^{3+} . Спектры зарегистрированы в ориентации $\vec{B} \parallel [100]$ при $T = 30 \text{ К}$. Видно, что количество центров $\text{Er}^{3+}_{\text{II}}$ растет по сравнению с количеством центров $\text{Er}^{3+}_{\text{I}}$ при увеличении концентрации Er^{3+} . Ориентационные зависимости для спектров ЭПР центров $\text{Er}^{3+}_{\text{II}}$ в кристаллах с большей концентрацией Er^{3+} аналогичны показанным на рис. 1, однако при этом наблюдается более резкое падение интенсивности высокопольной линии при отклонении

от ориентации $\vec{B} \parallel [100]$. Это связано с расщеплением линий на близкие по интенсивности компоненты и, очевидно, вызвано обменными взаимодействиями между соседними ионами Er^{3+} .

Таким образом, в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, выращенных методом горизонтально-направленной кристаллизации с примесью ионов Er^{3+} , наблюдаются два типа парамагнитных центров Er^{3+} в с-позициях с близкими концентрациями. При этом спектры ЭПР центров $\text{Er}_{\text{II}}^{3+}$ характеризуются более ярко выраженной анизотропией, и $g_{\parallel}(g_z) \gg g_{\perp}(g_x, g_y)$, тогда как для центров $\text{Er}_{\text{I}}^{3+}$ $g_{\perp} \gg g_{\parallel}$. Подобное соотношение $g_{\parallel} \gg g_{\perp}$ наблюдалось в $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ [8], однако в этом случае параллельная ось была ориентирована вдоль направления $\langle 100 \rangle$.

Основным состоянием ионов Er^{3+} в с-позиции кристалла $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ является уровень $^4I_{15/2}$, который расщеплен кристаллическим полем на 8 штарковских компонент. Расстояние от нижней компоненты до трех ближайших равно соответственно 24, 56, 78 и 106 см^{-1} , остальные четыре компоненты расположены выше 400 см^{-1} [9]. При температуре 56 К четыре нижние компоненты могут быть заселены. Но можно утверждать, что линии ЭПР центров $\text{Er}_{\text{II}}^{3+}$ не обусловлены зеемановским расщеплением в магнитном поле верхних штарковских компонент уровня $^4I_{15/2}$, так как линии центров $\text{Er}_{\text{II}}^{3+}$ регистрируются и при температурах 4,2 К; кроме того, концентрация центров $\text{Er}_{\text{II}}^{3+}$ зависит от методики выращивания кристалла.

По предварительным данным можно предположить, что в случае центров $\text{Er}_{\text{II}}^{3+}$ ион Er^{3+} находится в иттриевой позиции (с-позиции), однако рядом имеется дефект, возмущающий ион эрбия. При этом с повышением концентрации Er^{3+} в кристаллах доля центров $\text{Er}_{\text{II}}^{3+}$ возрастает и при больших концентрациях, по-видимому, будет оказывать существенное влияние на генерационные характеристики лазеров. Существование двух типов центров редкоземельных ионов в кристаллах со структурой граната может быть общим явлением и требует дополнительных исследований в этом направлении.

Авторы выражают благодарность А.П. Бадоляну и М.Н. Поповой за обсуждение экспериментальных результатов, Н.В. Тарасовой за предоставление кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багдасаров Х. С. и др. Квантовая электроника, 7, 1959 (1980).
2. Багдасаров Х. С. и др. Препринт ИОФАН № 46, М, 1986.
3. Жеков В. И. и др. Квантовая электроника, 13, 419 (1986).
4. Low W., Offenbacher E. L. Solid State Physics, 17, 10 (1965).
5. Wolf W. P. et al. J. Phys. Soc. Japan, 17, Suppl. B-I, 443 (1962).
6. Bagdasarov Kh. S. et al. Phys. Stat. Sol. (b), 46, 745 (1971).
7. Carson J. W., Whitte R. L. J. Appl. Phys., 31, 539 (1960).
8. Ball M., Garton G., Leask J. M. J. Appl. Phys. Suppl. 32, 3, 2679 (1961).
9. Каминский А. А. Лазерные кристаллы. М., Наука, 1975.

Поступила в редакцию 27 марта 1987 г.